

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP 03 / 03 902
15.04.03

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 14 MAY 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 17 528.4
Anmeldetag: 19. April 2002
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Methyl-
formiat
IPC: C 07 C 67/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Dezember 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

noted

A 9161
06/00
EDV-L

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Methylformiat durch Umsetzung
5 von Methanol mit Kohlenmonoxid bei einem Druck von 0,5 bis 10 MPa abs und einer Temperatur von 50 bis 150°C in Gegenwart eines Metallalkoholats als Katalysator in einem Reaktor, bei dem man dem Reaktor einen Gasstrom entnimmt, aus diesem Gasstrom mitgeführtes Methylformiat durch Kondensation abtrennt
10 und den verbleibenden Gasstrom vollständig oder teilweise als Kreisgasstrom zum Reaktor rückführt, dadurch gekennzeichnet, dass man in mindestens einem Bereich des Reaktors, in dem das Gas im Wesentlichen in eine Richtung strömt, eine mittlere Gasleerrohrgeschwindigkeit von 1 bis 20 cm/s einstellt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in mindestens einem Bereich des Reaktors, in dem das Gas im Wesentlichen in eine Richtung strömt, eine mittlere Gasleerrohrgeschwindigkeit von 2 bis 10 cm/s einstellt.
- 20 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Konzentration an eingesetztem Katalysator von 0,01 bis 2 Mol/kg flüssiges Reaktionsgemisch durchführt.
- 25 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Metallalkoholat Kaliummethanolat einsetzt.
- 30 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur von 60 bis 85°C durchführt.
- 35 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einem Druck von 2 bis 4 MPa abs durchführt.
- 40 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man ein molares Verhältnis von der Gesamtmenge des dem Reaktor zugeführten Methanols und der Menge an frisch zugeführtem Kohlenmonoxid von 1,4 bis 3,3 einstellt.

2

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Blasensäule einsetzt und diese in Bezug auf die Zufuhr des Methanol enthaltenden Flüssigkeitsstroms und des Kohlenmonoxid enthaltenden Gasstroms unter Gleichstromfahrweise betreibt.
- 5
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in einem kaskadierten Reaktor durchführt.
- 10
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die oberste Zone des kaskadierten Reaktors bei einer Temperatur von 80 bis 150°C betreibt.
- 15
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man den aus dem Reaktor entnommenen Gasstrom in einer Verstärkungskolonie in einen Methylformiat enthaltenden Sumpfstrom und einem Kohlenmonoxid und Methylformiat enthaltenden Kopfstrom trennt, aus dem Kopfstrom mitgeführtes Methylformiat durch Kondensation abtrennt und den verbleibenden Gasstrom vollständig oder teilweise als Kreisgasstrom zum Reaktor rückführt.
- 20

25

30

35

40

45

Verfahren zur Herstellung von Methylformiat

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Methylformiat durch Umsetzung von Methanol mit Kohlenmonoxid bei einem Druck von 0,5 bis 10 MPa abs und einer Temperatur von 50 bis 150°C in Gegenwart eines Metallalkoholats als Katalysator in einem Reaktor, bei dem man dem Reaktor einen Gasstrom entnimmt, aus diesem Gasstrom mitgeführtes Methylformiat durch Kondensation abtrennt und den verbleibenden Gasstrom vollständig oder teilweise als Kreisgasstrom zum Reaktor rückführt.

15 Methylformiat (Ameisensäuremethylester) ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Ameisensäure und wird technisch durch kontinuierliche Carbonylierung von Methanol in der Flüssigphase in Gegenwart von Natrium- oder Kaliummethyolat als Katalysator bei Temperaturen im Bereich von etwa 50 bis 150°C gewonnen (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "FORMIC ACID - Production"). Bei der Reaktion handelt es sich um eine homogen katalysierte Gleichgewichtsreaktion, bei der mit zunehmenden Kohlenmonoxid-Partialdruck und sinkender Temperatur das Gleichgewicht in 20 Richtung Methylformiat verschoben wird. Die bekannten Verfahren werden bei einem Druck von bis zu 30 MPa abs und einer Temperatur von 50 bis 150°C betrieben.

Bei der genannten Herstellung von Methylformiat treten insbesondere zwei unerwünschte Nebenreaktionen auf, welche bei dem kontinuierlich betriebenen Verfahren zu schwerwiegenden Problemen führen können. Beide Nebenreaktionen führen zur Bildung von Alkalimetallformiat. So reagiert das eingesetzte Alkalimetallmethyolat mit gegebenenfalls eingebrachten Spuren von Wasser in einer 35 Hydrolysereaktion zu Alkalimetallformiat und Methanol. Des Weiteren reagiert das eingesetzte Alkalimetallmethyolat auch mit vorhandenem Methylformiat unter Bildung von Alkalimetallformiat und Dimethylether. Das Alkalimetallformiat kann dann aufgrund seiner unzureichenden Löslichkeit im Reaktionsmedium zu Ablagerungen in 40 den Apparaten und Rohrleitungen bis hin zur Verstopfung von Rohren und Ventilen führen. Die Gefahr des Salzausfalls ist bei einem hohen Methanolumsatz und somit einer hohen Konzentration an Methylformiat besonders hoch und kann daher prinzipiell durch Einstellung eines Teilumsatzes unter Sicherstellung einer niedrigen 45 Konzentration an Methylformiat verringert werden. Dem gegenüber steht jedoch das Bestreben, eine möglichst hohe Raum-Zeit-

Ausbeute zu erzielen und somit eher eine hohe Konzentration an Methylformiat einzustellen.

In der Literatur werden eine Vielzahl an Verfahren und Verfahrensvarianten diskutiert, welche sich durch verschiedene Maßnahmen zur Verringerung der Tendenz zur Bildung von Ablagerungen unterscheiden.

- So beschreibt die DE-Patentschrift 926 785 ein bei 30 MPa arbeitendes Hochdruckverfahren, bei dem zur Reduzierung der Salzabscheidung nur eine geringe Katalysatorkonzentration von 0,25 Gew.-% Natrium (entsprechend 0,59 Gew.-% Natriummethylat) eingesetzt wird. Zudem wird der Reaktorinhalt kontinuierlich gerührt, um die abgeschiedenen Salzmenen in der Schwebelage zu halten.
- 15 Der flüssige Reaktorausstrag, welcher etwa 90% Methylformiat enthält, wird entspannt und destillativ aufgearbeitet.

- Die DE-Auslegeschrift 1 046 602 beschreibt ein kontinuierliches, zweistufiges Verfahren in Gegenwart von 0,5 bis 5 Gew.-% Alkalimetallmethylat bei einem Druck von 5 bis 30 MPa. Durch Sicherstellung einer turbulenten Strömung im Reaktor sollen Ablagerungen verhindert werden. Der Gesamtumsatz an Methanol beträgt etwa 90%. Der flüssige Reaktorausstrag wird entspannt und destillativ aufgearbeitet.

- 25 Die DE-Auslegeschrift 1 147 214 beschreibt ein bei 15 bis 20 MPa arbeitendes Hochdruckverfahren, bei dem die Umsetzung in Gegenwart von 0,12 bis 0,3 Mol-% Alkalimetallmethylat in mindestens zwei aufeinanderfolgenden, durch abnehmende Temperaturen gekennzeichneten Reaktionszonen erfolgt und das Kohlenmonoxid dem Reaktor in mindestens zwei Teilströmen in verschiedener Höhe zugeführt wird. Durch kurzfristige, wiederkehrende Änderungen der Kohlenmonoxid-Mengenverhältnisse soll das Festsetzen der salzartigen Niederschläge verhindert werden. Der Gesamtumsatz an Methanol beträgt bis zu 97%. Der flüssige Reaktorausstrag wird entspannt und destillativ aufgearbeitet.

- WO 96/26178 beschreibt ein Hochdruckverfahren, bei dem die Umsetzung in Gegenwart von 0,05 bis 0,2 Gew.-% Alkalimetallmethylat bei einem Druck von 21 bis 25 MPa erfolgt. Durch eine gute Dispergierung des Kohlenmonoxids, beispielsweise durch eine Strahldüse, kann trotz der geringen Katalysatorkonzentration ein ausreichend hoher Umsatz erreicht werden. So beträgt die Konzentration an Methylformiat im Reaktorausstrag bis zu 97 Gew.-%. Der flüssige Reaktorausstrag wird entspannt und destillativ aufgearbeitet.

- DE-A 2 243 811 beschreibt ein Verfahren, bei dem die Umsetzung in Gegenwart von 0,4 bis 1,5 Gew.-% Alkalimetallmetholat in Gegenstromfahrweise bei einem Druck von 4 bis 30 MPa erfolgt und welches mehrere hintereinandergeschaltete Reaktionszonen aufweist.
- 5 Als bevorzugte Apparate sind insbesondere Kolonnen mit gefluteten Böden genannt. Das im Kolonnensumpf anfallende Reaktionsgemisch enthält 20 bis 70 Gew.-% Methylformiat und wird nach der Entspannung destillativ aufgearbeitet.
- 10 EP-A 0 617 003 beschreibt ein Verfahren, bei dem die Umsetzung in Gegenwart von 0,4 bis 1,5 Gew.-% Alkalimetallmetholat bei einem Druck von 1 bis 30 MPa erfolgt. Zunächst werden in einer Mischzone die Reaktanden zusammengeführt und zumindest teilweise umgesetzt. Die erhaltene Reaktionslösung wird abschließend mit Kohlenmonoxid gesättigt und einer Nachreaktionszone ohne Zufuhr weiterer Edukte zugeführt. Der flüssige Reaktorausstrag wird entspannt und destillativ aufgearbeitet.
- WO 01/07392 beschreibt ein Verfahren, bei dem die Umsetzung in Gegenwart von 0,05 bis 0,5 Gew.-% Alkalimetallmetholat bei einem Kohlenmonoxidruck von 9 bis 18 MPa erfolgt. Der flüssige Reaktorausstrag, welcher etwa 60 bis 95 Gew.-% Methylformiat enthält, wird zur Abtrennung des Methylformiates einer Destillationskolonne zugeführt. Der verbleibende katalysator- und methanolhaltige Sumpfstrom wird wieder rückgeführt, wobei einem Teilstrom davon über eine Entsalzungsvorrichtung Restkatalysator und Katalysator-Abbauprodukte entzogen werden. In den Ausführungsbeispielen wurden Raum-Zeit-Ausbeuten im Bereich von 370 bis 880 g/l.h Methylformiat erreicht.
- 30 Die oben genannten Verfahren haben alle den entscheidenden Nachteil eines hohen Reaktionsdruckes von bis zu 30 MPa, welcher einen hohen apparativen Aufwand, hohe Investitionskosten und hohe Energiekosten infolge der erforderlichen Kompression bedingt.
- 35 Weitere Nachteile ergeben sich aus den genannten einzelnen Maßnahmen. So ist beispielsweise das Rühren unter hohem Druck, wie in DE 926 785 vorgeschlagen, ein praktisch unlösbares technisches Problem. Die in DE 1 147 214 vorgeschlagenen kurzfristigen Änderungen der Kohlenmonoxid-Teilströme bedingen einen hohen Aufwand zur Überwachung und Regelung und können gegebenenfalls zu instabilen Zuständen im Reaktor führen. Auch durch die genannten Maßnahmen ist bestenfalls eine Verringerung, jedoch keine Verhinderung der Bildung salzartiger Ablagerungen möglich. Die nach der Lehre von DE-A 2 243 811, EP-A 0 617 003 und WO 01/07392 erhältlichen niedrigen Konzentrationen an Methylformiat im Reaktorausstrag bedingen die Handhabung großer Mengenströme und führen zu einem hohen Energieaufwand bei der destillativen Abtrennung des
- 40
- 45

Methylformiats und somit zu einer besonders ungünstigen Energiebilanz für den Gesamtprozess.

US 4,661,624 offenbart ein zweistufiges Verfahren mit Rückführung
5 der katalysatorhaltigen, methanolischen Lösung. Die Umsetzung erfolgt bei einem Druck von 0,48 bis 6,9 MPa (70 bis 1000 psia) und einer Konzentration an Alkalimetallmethylat von 1 bis 8 Mol-% (entsprechend 1,7 bis 13,5 Gew.-% Natriummethylat). In der zweiten Stufe wird in Gegenstromfahrweise weiterer Methanol zugeführt,
10 führt, um das restliche Kohlenmonoxid umzusetzen. Das Verfahren wird bei einem außerordentlich niedrigem Umsatz betrieben, so dass der flüssige Reaktorausstrag nur etwa 2 bis 20 Mol-% an Methylformiat enthält. Er wird zur Abtrennung des Methylformiats einer Destillationskolonne zugeführt. Der verbleibende katalysator- und methanolhaltige Sumpfstrom wird wieder rückgeführt. Die
15 somit sehr hohe Konzentration an Methanol im Reaktionsgemisch wirkt einer Abscheidung salzartiger Ablagerungen entgegen. Nachteilig an diesem Verfahren ist jedoch der damit verbundene hohe Energieaufwand zur destillativen Abtrennung des Methylformiats
20 und die Handhabung großer Mengenströme infolge der hohen Verdünnung, so dass sich insgesamt eine ungünstige Energiebilanz für den Gesamtprozess ergibt. Ferner sind zur Aufrechterhaltung der erforderlichen hohen Katalysatorkonzentration laufend große Mengen an Frischkatalysator zuzuführen.

25 US 4,216,339 lehrt ein Verfahren, bei dem die Umsetzung in Gegenwart von 0,2 bis 4 Gew.-% Alkalimetallmethylat bei einem Druck von 2 bis 11 MPa erfolgt und bei dem das zugeführte Kohlenmonoxid über eine selbstansaugende Strahldüse, welche durch einen ausreichend hohen Kreislaufstrom betrieben wird, in das flüssige Reaktionsgemisch dispergiert wird. Entsprechend der zugeführten Menge
30 der Edukte wird eine entsprechende Menge an Reaktionsgemisch kontinuierlich aus dem flüssigen Kreislaufstrom entnommen und nach der Entspannung destillativ aufgearbeitet. In Beispiel 2 wurde
35 bei einem Druck von 4,4 MPa im Reaktionsgemisch eine Konzentration an Methylformiat von 51 Gew.-% erhalten. Auch bei diesem Verfahren ist der hohe Energieaufwand zur destillativen Abtrennung des Methylformiats aus dem Reaktionsgemisch infolge der hohen Verdünnung von Nachteil. Ferner ist ein großer Mengenstrom
40 des Reaktionsgemisches kontinuierlich umzupumpen. Insgesamt ergibt sich daher eine ungünstige Energiebilanz für den Gesamtprozess.

Die DE-Patentschrift 863 046 lehrt ein kontinuierlich arbeitendes
45 Niederdruckverfahren, bei dem Methanol und 1 bis 2 Gew.-% Natrium (entsprechend 2,3 bis 4,7 Gew.-% Natriummethylat) in einer mit Füllkörpern bestückten Blasensäule von oben nach unten und Koh-

5

lenmonoxid im Gegenstrom von unten nach oben zugeführt und bei einem Druck von etwa 2,5 bis 3,0 MPa (25 bis 30 Atmosphären) umgesetzt werden. Das Reaktionsgemisch wird am Boden des Reaktors kontinuierlich entnommen und zur destillativen Aufarbeitung geführt. Das am Kopf des Reaktors entnommene Gas wird durch einen Kühler geleitet, in einem Abscheider von mitgeführtem Methylformiat befreit und zur Sicherstellung eines ausreichend hohen Begasungsstroms, vermischt mit frischem Kohlenmonoxid, dem Reaktor rückgeführt. Das aus der Gasphase im Abscheider kondensierte Methylformiat wird ebenfalls der destillativen Aufarbeitung zugeführt. Druck und Temperatur sind derart einzustellen, dass der Katalysator und dessen Abbauprodukte in Lösung gehalten werden.

Ein gegenüber DE 863 046 verbessertes Verfahren ist in der DE-Patentschrift 880 588 beschrieben. Bei diesem verbesserten Niederdruckverfahren werden Methanol und 1,6 bis 2,5 Gew.-% Natrium (entsprechend 3,8 bis 5,9 Gew.-% Natriummethylat) in einer mit Füllkörpern bestückten Blasensäule mit Kohlenmonoxid im Gleichstrom von unten nach oben zugeführt und bei einem Druck von bis zu 3,0 MPa (bis zu 30 Atmosphären) umgesetzt. Aus einem am Reaktorkopf befindlichem Gasdom wird flüssiges Reaktionsgemisch entnommen und über einen Umwälzpumpe wieder dem Reaktorboden zugeführt. Am oberen Ende des Gasdoms wird die gasförmige Phase entnommen, durch einen Kühler geleitet, anschließend in einem Abscheider von mitgeführtem Methylformiat befreit und zur Sicherstellung eines ausreichend hohen Begasungsstroms, vermischt mit frischem Kohlenmonoxid, dem Reaktor rückgeführt. Im Gegensatz zu dem in DE 863 046 beschriebenen Verfahren wird das gesamte Methylformiat über die Gasphase entnommen und nach der Kondensation der destillativen Aufarbeitung zugeführt.

Aus dem in DE 880 588 enthaltenen Beispiel geht hervor, dass unter Verwendung des 770 L-Reaktors (8 m Länge und 35 cm lichte Weite) bei 3,0 MPa und 85 bis 88°C im Dauerbetrieb 3,1 kg Methylformiat pro Stunde erhalten werden konnten. Dies entspricht einer Raum-Zeit-Ausbeute von lediglich 4 g/l·h Methylformiat. Die Methylformiat-Konzentration im kondensierten Rohaustrag betrug etwa 60 Gew.-% (38 bis 40 Gew.-% Methanol). Aus der Menge an umgewälztem Gas von 206 cm³/s, gerechnet unter Reaktionsbedingungen (entsprechend 17 m³ bei 0°C und 0,1 MPa), und dem Reaktorquerschnitt von 962 cm² ergibt sich eine Gasleerrohrgeschwindigkeit von etwa 0,21 cm/s.

Nachteilig an dem beschriebenen Verfahren ist die sehr niedrige Raum-Zeit-Ausbeute von 4 g/l·h Methylformiat, welche um etwa zwei Größenordnungen unterhalb der in den Hochdruckverfahren erreichten Werte liegt, die sehr hohe Katalysatorkonzentration von 3,8

6

bis 5,9 Gew.-% Natriummethylat sowie der hohe Verbrauch an Katalysator. Das beschriebene Verfahren arbeitet daher sehr unwirtschaftlich.

- 5 Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Methylformiat durch Umsetzung von Methanol mit Kohlenmonoxid zu finden, welches die oben genannten Nachteile nicht besitzt, technisch einfach durchzuführen ist, zu keiner oder nur einer sehr geringen Abscheidung salzartiger Ablagerungen führt, niedrige Investitionskosten, einen niedrigen Energieverbrauch sowie einen geringen Verbrauch an Katalysator aufweist und eine Raum-Zeit-Ausbeute an Methylformiat von ≥ 100 g/l.h ermöglicht.

- Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Methylformiat durch Umsetzung von Methanol mit Kohlenmonoxid bei einem Druck von 0,5 bis 10 MPa abs und einer Temperatur von 50 bis 150°C in Gegenwart eines Metallalkoholats als Katalysator in einem Reaktor gefunden, bei dem man dem Reaktor einen Gasstrom entnimmt, aus diesem Gasstrom mitgeführtes Methylformiat durch Kondensation abtrennt und den verbleibenden Gasstrom vollständig oder teilweise als Kreisgasstrom zum Reaktor rückführt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man in mindestens einem Bereich des Reaktors, in dem das Gas im Wesentlichen in eine Richtung strömt, eine mittlere Gasleerrohrgeschwindigkeit von 1 bis 20 cm/s einstellt.

- 25 Bevorzugt stellt man beim erfindungsgemäßen Verfahren in mindestens einem Bereich des Reaktors, in dem das Gas im Wesentlichen in eine Richtung strömt, eine mittlere Gasleerrohrgeschwindigkeit von 1 bis 15 cm/s, besonders bevorzugt von 2 bis 10 cm/s und ganz besonders bevorzugt von 5 bis 10 cm/s ein.

- Unter dem Begriff Gasleerrohrgeschwindigkeit ist der Quotient aus dem Volumenstrom des in diesem Bereich strömenden Gases und der freien Querschnittsfläche des zu betrachtenden Reaktorbereichs zu verstehen. Der Volumenstrom des in diesem Bereich strömenden Gases umfasst dabei den gesamten Gasstrom unter dem gegebenen Druck und der gegebenen Temperatur. Unter der freien Querschnittsfläche ist die für das fluide Reaktionsmedium zugängliche Querschnittsfläche zu verstehen. Der für das fluide Reaktionsmedium nicht zugängliche Teil eventuell vorhandener Einbauten wird nicht zur freien Querschnittsfläche gerechnet. Es sei darauf hingewiesen, dass der in dem zu betrachtenden Reaktorbereich vorliegende Flüssigkeitsanteil bei der Berechnung der Gasleerrohrgeschwindigkeit definitionsgemäß nicht berücksichtigt wird.

45

7

Handelt es sich bei dem Reaktor beispielsweise um einen Blasen-
säulenreaktor, so erfolgt die Einleitung des Gases im Allgemeinen
im unteren Teil des Reaktors, wobei die Strömungsrichtung des Ga-
ses im Reaktionsmedium aufgrund des Auftriebs im Wesentlichen
5 nach oben gerichtet ist. Der Blasensäulenreaktor enthält daher
bezüglich der Strömungsrichtung des Gases in der Regel nur einen
Bereich.

Handelt es sich beispielsweise um einen sogenannten Strahlschlau-
10 fenreaktor, so erfolgt die Einleitung des Gases in ein mittig im
Reaktor befindliches Einsteckrohr durch eine Düse. Durch den ein-
gebrachten Impuls werden zudem weiteres, gasförmiges und flüssi-
ges Reaktionsmedium in das Einsteckrohr gefördert und ein reakt-
orinterner Kreislauf induziert. Das Reaktionsmedium strömt dabei
15 durch das Einsteckrohr, wird am Ende des Einsteckrohres durch
eine sogenannte Prallplatte umgelenkt, strömt zwischen der inne-
ren Reaktorwandung und dem Einsteckrohr in entgegengesetzte Rich-
tung und wird letztendlich durch den durch die Düse erzeugten Im-
puls wieder umgelenkt und erneut in das Einsteckrohr gezogen. Der
20 Strahlschlaufenreaktor enthält somit bezüglich der Strömungsrich-
tung des Gases in der Regel zwei Bereiche, nämlich einen Bereich
innerhalb des Einsteckrohres und einen Bereich außerhalb des Ein-
steckrohres, in denen das Gas in jeweils entgegengesetzter Rich-
tung strömt, wobei beim erfindungsgemäßen Verfahren mindestens
25 einer dieser beiden Bereiche eine mittlere Gasleerrohrgeschwin-
digkeit von von 1 bis 20 cm/s aufweist.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird als Katalysator ein Metall-
alkoholat oder Gemische verschiedener Metallalkoholate einge-
30 setzt.

Im Allgemeinen führt man die Umsetzung bei einer Konzentration an
eingesetztem Katalysator von 0,01 bis 2 Mol/kg flüssiges Reakti-
onsgemisch, bevorzugt 0,02 bis 1,5 Mol/kg flüssiges Reaktionsge-
35 misch und besonders bevorzugt 0,8 bis 1,2 Mol/kg flüssiges Reak-
tionsgemisch durch. Unter der "Konzentration an eingesetztem Ka-
talyator" ist die Summe der Konzentrationen an Metallalkoholat
und dessen Folgeprodukten, wie insbesondere dem in einer uner-
wünschten Nebenreaktion gebildeten Metallformiat, zu verstehen.

40 Als geeignete Metallkationen der Metallalkoholate seien die Kat-
ionen der Metalle der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems ge-
nannt. Geeignete Metalle sind beispielsweise Alkalimetalle, Erd-
alkalimetalle oder Aluminium. Bevorzugt sind die Alkalimetalle
45 und Erdalkalimetalle und besonders bevorzugt die Alkalimetalle.

Als ganz besonders bevorzugte Metalle seien Natrium und Kalium, insbesondere Kalium genannt.

Als geeignete Alkoholatanionen seien Alkoholatanionen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt unverzweigte oder verzweigte C₁- bis C₁₂-Alkanolatanionen, wie beispielsweise Methanolat, Ethanolat, 1-Propanolat, 2-Propanolat, 1-Butanolat, 2-Butanolat, 2-Methyl-1-propanolat, 2-Methyl-2-propanolat, 1-Pentanolat, Isoamylat, 1-Hexanolat, 1-Heptanolat, 1-Octanolat, 1-Nonanolat und 1-Decanolat genannt. Als besonders bevorzugtes Alkoholat sei Methanolat genannt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird als Katalysator bevorzugt Natriummethanolat und Kaliummethanolat, insbesondere Kaliummethanolat eingesetzt.

Die Umsetzung von Methanol mit Kohlenmonoxid in Gegenwart des Metallalkoholats als Katalysator erfolgt beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt bei einer Temperatur von 50 bis 110°C, besonders bevorzugt von 60 bis 100°C und ganz besonders bevorzugt von 60 bis 85°C. Reaktionstemperaturen von 60 bis 85°C führen überraschenderweise zu einem, gegenüber Reaktionstemperaturen oberhalb von 85°C erhöhtem Kohlenmonoxid-Umsatz bei gleicher Verweilzeit. Die Umsetzung erfolgt bevorzugt bei einem Druck von 0,5 bis 6 MPa abs, besonders bevorzugt von 1 bis 5 MPa abs und ganz besonders bevorzugt von 2 bis 4 MPa abs.

Das molare Verhältnis von der Gesamtmenge des dem Reaktor zugeführten Methanols und der Menge an frisch zugeführtem Kohlenmonoxid beträgt beim erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen 1 bis 5. Bevorzugt beträgt das genannte molare Verhältnis 1 bis 4 und ganz besonders bevorzugt 1,4 bis 3,3.

Das dem Reaktor zugeführte Methanol setzt sich zusammen aus dem frisch zugeführten Methanol und dem gegebenenfalls rückgeführten Methanol.

Es sei darauf hingewiesen, dass dem oben genannten molaren Verhältnis die Menge an frisch zugeführtem Kohlenmonoxid zu Grunde liegt. Da beim erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich zur Zufuhr an frischem Kohlenmonoxid auch ein Kohlenmonoxid enthaltender Kreisgasstrom zum Reaktor rückgeführt wird, ist das im Reaktor tatsächlich vorliegende molare Methanol/Kohlenmonoxid-Verhältnis niedriger als das oben genannte molare Verhältnis und liegt je nach der Menge an rückgeführtem Kohlenmonoxid im Allgemeinen im Bereich von 0,06 bis 0,2.

9

- Als Reaktoren können beim erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell alle Reaktoren eingesetzt werden, welche für Gas-/Flüssigkeits-Reaktionen geeignet sind und in mindestens einem Bereich des Reaktors, in dem das Gas im Wesentlichen in eine Richtung strömt, 5 eine mittlere Gasleerrohrgeschwindigkeit von 1 bis 20 cm/s erreicht werden kann. Unter einem Reaktor sei im Rahmen der verwendeten Terminologie auch eine Hintereinanderschaltung mehrerer einzelner Apparate zu verstehen. Als geeignete Apparate seien der Blasensäulenreaktor und der Schlaufenreaktor genannt. Bevorzugt 10 sind der Blasensäulenreaktor und der Strahlschlaufenreaktor. Die Reaktoren können gegebenenfalls mit diversen Einbauten wie beispielsweise Füllkörpern, statischen Mischern oder Wärmetauschern ausgestattet sein.
- 15 Die Zufuhr des Methanol enthaltenden Flüssigkeitsstroms und des Kohlenmonoxid enthaltenden Gasstroms kann, abhängig von der Art des eingesetzten Reaktors, auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Beim Einsatz eines Blasensäulenreaktors wird der Gasstrom im Allgemeinen im unteren Bereich des Reaktors unter Einsatz der 20 üblichen Begasungsvorrichtungen zugegeben. Die Zugabe des Methanol enthaltenden Flüssigkeitsstroms kann beispielsweise im oberen Bereich (Gegenstromfahrweise) oder im unteren Bereich (Gleichstromfahrweise) erfolgen. Beim Einsatz eines Strahlschlaufenreaktors erfolgt die Zufuhr des Gasstroms im Allgemeinen im oberen 25 Bereich des Reaktors, mit nach unten gerichteter Impulsrichtung, oder im unteren Bereich des Reaktors, mit nach oben gerichteter Impulsrichtung. Die Zugabe des Methanol enthaltenden Flüssigkeitsstroms kann dabei an einer oder verschiedenen Stellen am Reaktor erfolgen.
- 30 Beim Einsatz einer Blasensäule betreibt man diese in Bezug auf die Zufuhr des Methanol enthaltenden Flüssigkeitsstroms und des Kohlenmonoxid enthaltenden Gasstroms bevorzugt unter Gleichstromfahrweise. Der Kohlenmonoxid enthaltende Gasstrom und der Methanol 35 enthaltende Gasstrom werden somit im unteren Bereich der Blasensäule zugegeben.
- Im Allgemeinen wird am Kopf des Reaktors kontinuierlich ein Gasstrom entnommen. Dieser enthält im Allgemeinen Methylformiat, 40 nicht-umgesetztes Methanol sowie nicht-umgesetztes Kohlenmonoxid. Das mitgeführte Methylformiat wird durch Kondensation aus diesem Gasstrom abgetrennt und der verbleibende Gasstrom vollständig oder teilweise als Kreisgasstrom zum Reaktor rückgeführt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird der aus dem entnommenen Gas- 45 strom auskondensierte Flüssigkeitsstrom, welcher im Allgemeinen Methylformiat und nicht-umgesetztes Methanol enthält, destillativ

10

getrennt und das erhaltene Methanol ebenfalls zum Reaktor rückgeführt.

Abbildung 1 zeigt ein vereinfachtes Verfahrensfließbild einer bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung von Methylformiat unter Einsatz eines Blasensäulenreaktors unter Rückführung des Kohlenmonoxid enthaltenden Kreisgasstroms und unter Rückführung eines Methanol enthaltenden Flüssigkeitsstroms. Frisch zugeführtes Kohlenmonoxid (I) wird über Leitung (3) mit dem rückgeführten Kreisgasstrom vermischt und über einen Kompressor (A) dem Blasensäulenreaktor (B) zugeführt. Dieser wird zudem über Leitung (7) und dem Kompressor (G) mit frisch zugeführtem Methanol (III), mit frisch zugeführtem Katalysator (II) sowie mit rückgeführtem Methanol versorgt. Im Allgemeinen enthält der Reaktor eine Vorrichtung zur Ausschleusung von Katalysator enthaltendem Reaktionsgemisch (VI). Am Kopf des Reaktors wird über Leitung (1) ein gasförmiger Strom entnommen und in einem Wärmetauscher (C) mitgeführtes Methylformiat sowie mitgeführtes Methanol auskondensiert. Der verbleibende Gasstrom wird über Leitung (2) und (3) zum Reaktor rückgeführt, wobei im Allgemeinen eine Vorrichtung zum Ausschleusen von Abgas (V) vorhanden ist. Die im Wärmetauscher (C) auskondensierte Flüssigkeit wird über Leitung (4) einem Kondensatbehälter (D) zugeführt und aus diesem über Leitung (5) in eine Destillationskolonne (E) geleitet. Der als Sumpfprodukt angefallene, Methanol enthaltende Flüssigkeitsstrom wird über Leitung (6) und dem Kompressor (F) wieder zum Reaktor (B) rückgeführt. Als Kopfprodukt der Destillationskolonne wird Methylformiat (IV) als Produkt erhalten.

Es sei vermerkt, dass bei dem in Abbildung 1 dargestellten Verfahren anstelle des Blasensäulenreaktors auch andere Apparate, wie beispielsweise ein Schlaufenreaktor, eingesetzt werden können.

Um Rückvermischung zu vermindern ist es im Allgemeinen von Vorteil, die Umsetzung in einem kaskadierten Reaktor durchzuführen. Unter einem kaskadierten Reaktor ist im Rahmen der obigen Reaktor-Definition auch eine Hintereinanderschaltung mehrerer einzelner Apparate, welche jeweils unabhängig voneinander kaskadiert oder nicht-kaskadiert sein können, zu verstehen.

So ist es beispielsweise möglich mehrere einzelne Apparate, wie beispielsweise Blasensäulen oder Schlaufenreaktoren hintereinanderschalten, wobei eine Hintereinanderschaltung auch verschiedene Apparatetypen enthalten kann.

11

Als Beispiel eines mehrfach kaskadierten Apparats sei die kaskadierte Blasensäule genannt. Diese ist im Allgemeinen durch Siebböden kaskadiert.

- 5 Besonders bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren einen kaskadierten Reaktor ein, bei dem man die oberste Zone bei einer Temperatur von 80 bis 150°C und bevorzugt von 80 bis 120°C, betreibt. Der genannte Temperaturbereich ermöglicht eine besonders vorteilhafte Verdampfungsrate des gebildeten Methylformiats.
- 10 Um in der oder den vorhergehenden Zone(n) einen besonders hohen Kohlenmonoxid-Umsatz zu erreichen, werden/wird diese bevorzugt bei einer Reaktionstemperatur von 60 bis 85°C betrieben. Da die Verdampfung in der obersten Zone Verdampfungsenergie erfordert, ist es von besonderem Vorteil, diese Energie durch eine zusätzliche Erwärmung des Reaktionsgemisches einzubringen. Besonders bevorzugt entnimmt man hierzu aus einer vorhergehenden Zone Reaktionsgemisch, leitet dieses über einen Wärmetauscher und anschließend in die oberste Zone.
- 20 Das im letzten Absatz genannte, besonders bevorzugte Verfahren hat den besonderen Vorteil der Verdampfung des gebildeten Methylformiats bei einer Temperatur, welche eine besonders vorteilhafte Verdampfungsrate sicherstellt, bei gleichzeitiger Durchführung der Umsetzung von Methanol mit Kohlenmonoxid in Gegenwart eines
- 25 Metallalkoholats als Katalysator bei einer Temperatur, welche einen besonders hohen Kohlenmonoxid-Umsatz ermöglicht.

- Abbildung 2 zeigt eine besonders bevorzugte Ausführungsform eines kaskadierten Reaktors am Beispiel einer Blasensäule, bei der im
- 30 unteren Bereich über die Leitung (1) Reaktionsgemisch entnommen, in einem einem Wärmetauscher (D) erhitzt und über Leitung (2) der oberen Zone zugeführt wird. Diese ist von der vorhergehenden Zone bevorzugt durch einen Siebboden (B) mit Ablaufschacht (C) getrennt. Der Siebboden ermöglicht das Durchtreten des aus der vorhergehenden Zone strömenden Gases, so dass dieses in fein verteilter Form durch das Reaktionsgemisch in der obersten Zone perlt und somit den Strippeffekt fördert. Über Leitung (3) wird der Kohlenmonoxid, Methylformiat und Methanol enthaltende Gasstrom entnommen. Die in der obersten Zone befindliche Flüssig-
- 35 keit, welche nicht verdampft, läuft über den Ablaufschacht wieder zurück in die vorhergehende Zone.
- 40

Eine analoge Konstruktion wie in Abbildung 2 dargestellt ist prinzipiell auch beim Einsatz anderer Apparate, wie beispielsweise einem Schlaufenreaktor möglich.

45

12

Ganz besonders bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem man den aus dem Reaktor entnommenen Gasstrom in einer Verstärkungskolonie in einen Methylformiat enthaltenden Sumpfstrom und einem Kohlenmonoxid und Methylformiat enthaltenden Kopfstrom trennt, aus dem
5 Kopfstrom mitgeführtes Methylformiat durch Kondensation abtrennt und den verbleibenden Gasstrom vollständig oder teilweise als Kreislösstrom zum Reaktor rückführt.

Abbildung 3 zeigt ein vereinfachtes Verfahrensfließbild einer bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung von Methylformiat unter
10 Einsatz einer Verstärkungskolonie unter Rückführung des Kohlenmonoxid enthaltenden Kreislösstroms und unter Rückführung eines Methanol enthaltenden Flüssigkeitsstroms. Frisch zugeführtes Kohlenmonoxid (I) wird mit dem rückgeführten Kreislösstrom aus Leitung (3) vermischt und über einen Kompressor (A) dem Blasensäulenreaktor (B) zugeführt. Dieser wird zudem über Leitung (7) und dem Kompressor (G) mit frisch zugeführtem Methanol (III), mit frisch zugeführtem Katalysator (II) sowie mit rückgeführten Methanol versorgt. Im Allgemeinen enthält der Reaktor eine Vorrichtung zur Ausschleusung von Katalysator enthaltendem Reaktionsgemisch (VI). Am Kopf des Reaktors befindet sich eine Verstärkungskolonie (H), welche den vom Reaktor stammenden Gasstrom in einen Methylformiat enthaltenden Sumpfstrom und einem Kohlenmonoxid und Methylformiat enthaltenden Kopfstrom trennt. Der Sumpfstrom der
25 Verstärkungskolonie (H) wird über Leitung (9) in eine Destillationskolonie (E) geleitet. Der als Sumpfstrom der Kolonie (E) angefallene, Methanol enthaltende Flüssigkeitsstrom wird über Leitung (6) und dem Kompressor (F) wieder zum Reaktor (B) rückgeführt. Als Kopfprodukt der Destillationskolonie wird Methylformiat (IV) als Produkt erhalten. Das Kopfprodukt der Verstärkungskolonie (H) wird über Leitung (1) in einen Wärmetauscher (C) geleitet, in dem mitgeführtes Methylformiat sowie mitgeführtes Methanol auskondensiert werden. Der verbleibende Gasstrom wird über Leitung (2) und (3) zum Reaktor rückgeführt, wobei im Allgemeinen
35 eine Vorrichtung zum Ausschleusen von Abgas (V) vorhanden ist. Die im Wärmetauscher (C) auskondensierte Flüssigkeit wird über Leitung (4) einem Kondensatbehälter (D) zugeführt und aus diesem über Leitung (5) Methylformiat (IV) als Produkt erhalten. Über Leitung (8) wird ein Teil der auskondensierten Flüssigkeit der
40 Verstärkungskolonie (H) als Rücklauf zugeführt.

Es sei vermerkt, dass bei dem in Abbildung 3 dargestellten Verfahren anstelle des Blasensäulenreaktors auch andere Apparate, wie beispielsweise ein Schlaufenreaktor, eingesetzt werden können.
45 Ferner kann bei dieser Variante sowohl ein nicht-kaskadierter als auch ein kaskadierter Reaktor eingesetzt werden.

13

Das im letzten Absatz genannte, ganz besonders bevorzugte Verfahren hat den besonderen Vorteil, dass über die eingesetzte Verstärkungskolonne bereits ein Teil des Methylformiats in hoher Reinheit gewonnen werden kann, so dass hierfür in der Regel keine weitere destillative Aufarbeitung erforderlich ist. Dadurch wird der Methylformiat enthaltende Strom, welcher als Sumpfprodukt aus der Verstärkungskolonne gewonnen wird und einer weiteren destillativen Reinigung bedarf, in der Menge deutlich reduziert, so dass die dafür erforderliche Destillationskolonne in der Regel kleiner ausgelegt werden kann. Diese Maßnahmen führen zu einer Vereinfachung der Produktionsanlage und im laufenden Betrieb vor allem auch zu einer signifikanten Einsparung von Energiekosten. Durch das genannte Verfahren ist es im Vergleich zu einem Verfahren ohne Einsatz der genannten Verstärkungskolonne im Allgemeinen möglich, die Energiekosten auf etwa die Hälfte zu reduzieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Methylformiat ist technisch einfach durchzuführen, führt zu keiner oder nur einer sehr geringen Abscheidung salzartiger Ablagerungen, bedarf insbesondere aufgrund des niedrigen Drucks gegenüber den bekannten Verfahren nur eines geringen apparativen Aufwands, weist einen niedrigen Energieverbrauch und einen niedrigen Verbrauch an Katalysator auf und ermöglicht eine Raum-Zeit-Ausbeute an Methylformiat von ≥ 100 g/l.h. Die genannten Vorteile werden insbesondere durch die hohe Gasleerrohrgeschwindigkeit und die Entnahme von gasförmigem Methylformiat aus dem Reaktor erreicht.

Beispiele

30 Beispiel 1

In Beispiel 1 wurde eine Versuchsanlage wie in Abbildung 1 dargestellt eingesetzt. Als Reaktor wurde eine Blasensäule mit einem inneren Durchmesser von 55 mm und einer Gesamthöhe von 1000 mm eingesetzt.

Zum Anfahren der Anlage wurden Methanol (1,75 kg/h), Kohlenmonoxid (1 kg/h) und Katalysatorlösung (30 Gew.-%ige Lösung von Kaliummethylat in Methanol in einer Menge, welche eine Katalysatorkonzentration von 1 Mol/kg flüssiges Reaktionsgemisch sicherstellt) zugefahren, auf 75°C erhitzt und der Kreisgasstrom in Betrieb genommen. Der Kreisgasstrom wurde dabei derart angepasst, dass der Füllstand in der Blasensäule etwa 800 mm betrug. Das begaste Volumen betrug somit 1,9 L. Nach Erreichen von 3,0 MPa abs wurde über die Regelung des Abgasventils der genannte Druck konstant gehalten.

14

Während des kontinuierlichen Betriebs wurden weiterhin 1,75 kg/h Methanol, 1 kg/h Kohlenmonoxid und die für die Konstanthaltung der Katalysatorkonzentration erforderliche Menge an 30 Gew.-%-iger Lösung von Kaliummethylat in Methanol zugeführt.

5 Der Katalysatorverbrauch lag bei etwa 1 g Kaliummethylat pro kg gebildeten Methylformiat. Das Kreisgasverhältnis betrug 15 kg Kreisgas pro kg zugeführtes Frischgas (das sind 15 kg Kreisgas pro Stunde). Die mittlere Molmasse des Kreisgases lag bei ca. 28 g/Mol. Die Reaktionstemperatur betrug 75°C (gemessen am

10 oberen Ende des Flüssigkeitsspiegels), der Reaktionsdruck 30 MPa abs. Das erhaltene Kondensat wies einen Methylformiat-Gehalt von etwa 65 Gew.-% auf.

In der gesamten Blasensäule strömte das Gas im Wesentlichen in

15 eine Richtung, nämlich von unten nach oben. Die für die Berechnung der mittleren Gasleerrohrgeschwindigkeit heranzuziehende Querschnittsfläche errechnet sich zu $(5,5 \text{ cm}/2)^2 \cdot \pi = 23,8 \text{ cm}^2$. Der Gesamtstrom des in diesem Bereich durchströmenden Gases errechnet sich aus dem Kreisgasstrom und dem Gasstrom an frisch zugeführtem Kohlenmonoxid, wobei aufgrund des Verbrauchs an Kohlenmonoxid der frisch zugeführte Kohlenmonoxid-Strom nur hälftig gerechnet wurde. Somit lag der Gesamtstrom des durchströmenden Gases bei 15,5 kg/h, wobei die mittlere Molmasse ca. 28 g/Mol, der Druck 3,0 MPa abs und die Temperatur 75°C betrug. Der Volumenstrom

20 des durchströmenden Gases errechnet sich daraus zu 148 cm³/s. Die mittlere Gasleerrohrgeschwindigkeit betrug 6,2 cm/s.

Es wurde eine Raum-Zeit-Ausbeute von etwa 200 g Methylformiat pro Liter begastes Volumen und Stunde erhalten.

30

Beispiel 1 zeigt, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren bei einem relativ niedrigen Druck von 3,0 MPa abs und einer relativ niedrigen Reaktionstemperatur von 75°C eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute von etwa 200 g Methylformiat pro Liter begastes Volumen und

35 Stunde erhalten werden kann. Der Katalysator-Verbrauch liegt mit etwa 1 g Kaliummethylat pro kg gebildeten Methylformiat ebenfalls sehr niedrig. Durch den relativ niedrigen Druck von 3,0 MPa abs und der Entnahme von gasförmigen Methylformiat aus dem Reaktor bedarf das Verfahren nur eines einfachen technischen und apparativen Aufwands.

40

Verfahren zur Herstellung von Methylformiat

Zusammenfassung

5 Verfahren zur Herstellung von Methylformiat durch Umsetzung von Methanol mit Kohlenmonoxid bei einem Druck von 0,5 bis 10 MPa abs und einer Temperatur von 50 bis 150°C in Gegenwart eines Metallal-
koholats als Katalysator in einem Reaktor, bei dem man dem Reak-
10 tor einen Gasstrom entnimmt, aus diesem Gasstrom mitgeführtes Methylformiat durch Kondensation abtrennt und den verbleibenden Gasstrom vollständig oder teilweise als Kreisgasstrom zum Reaktor rückführt und in mindestens einem Bereich des Reaktors, in dem das Gas im Wesentlichen in eine Richtung strömt, eine mittlere
15 Gasleerrohrgeschwindigkeit von 1 bis 20 cm/s einstellt.

20

25

30

35

40

45

Abbildung 1:

Vereinfachtes Verfahrensfließbild zur Herstellung von Methylformiat unter Einsatz eines Blasensäulenreaktors unter Rückführung des Kohlenmonoxid enthaltenden Kreisgasstroms und unter Rückführung eines Methanol enthaltenden Flüssigkeitsstroms.

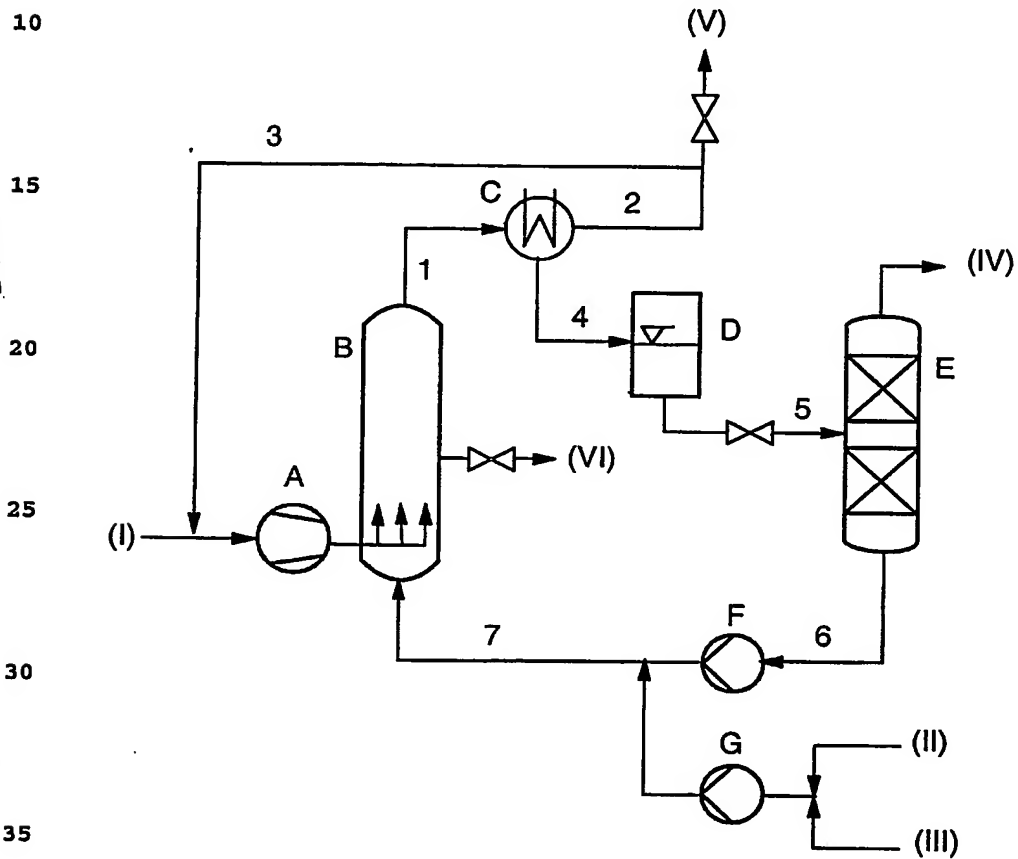


Abbildung 2:

Kaskadierter Reaktor am Beispiel einer Blasensäule.

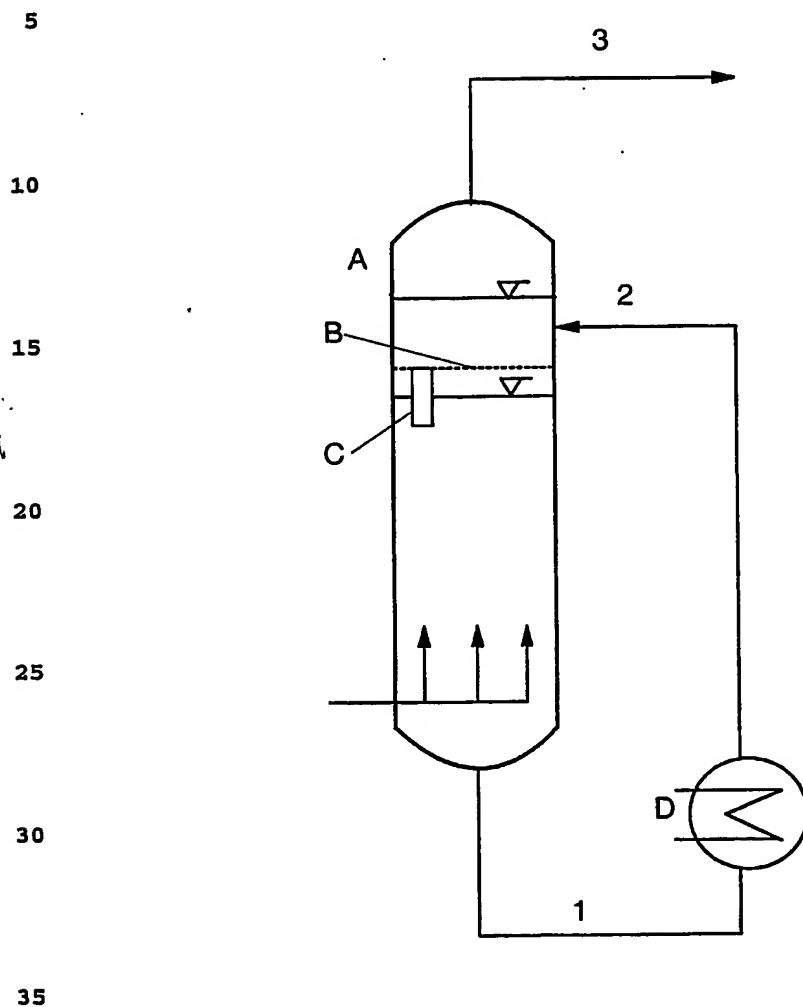
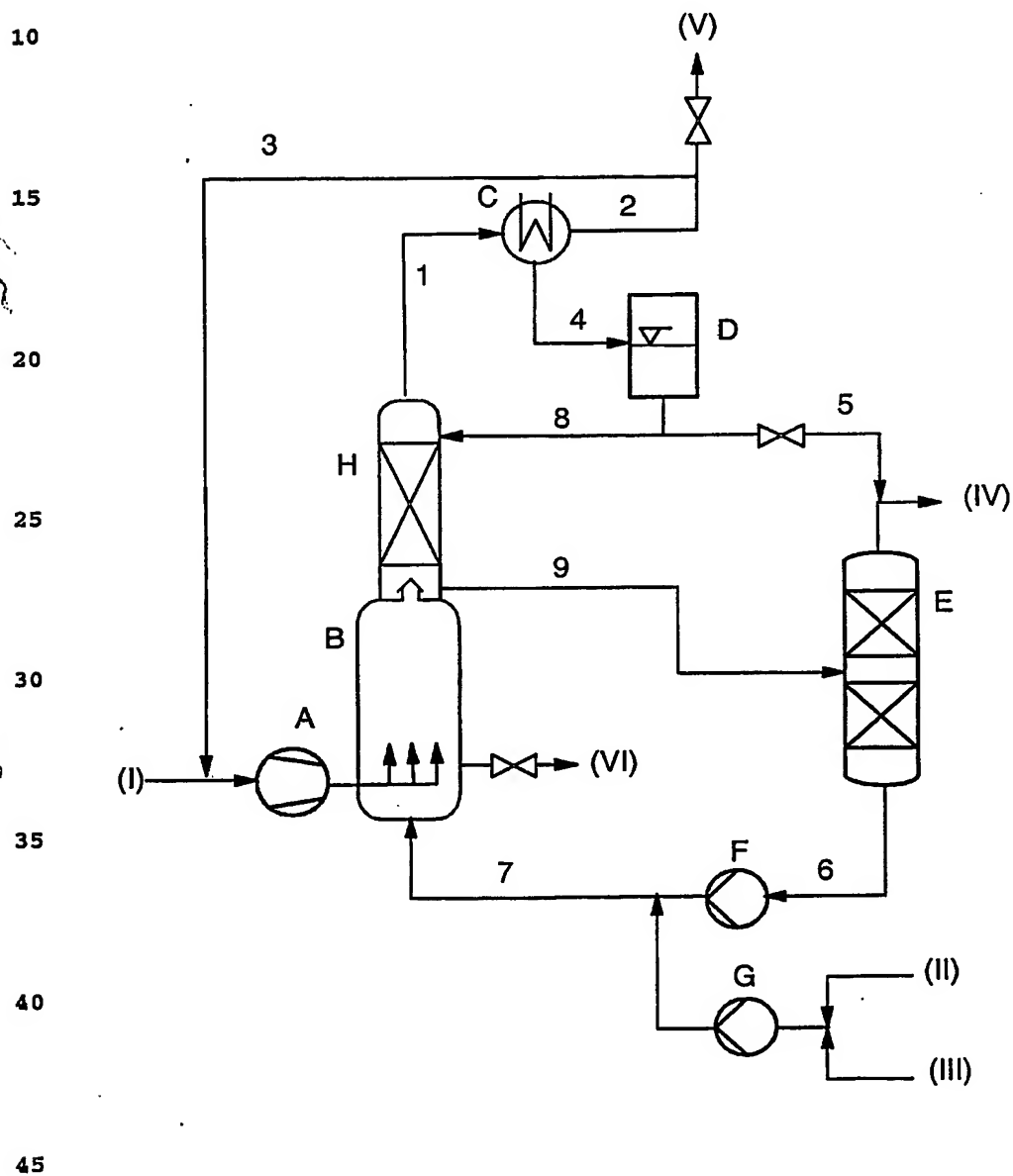


Abbildung 3:

Vereinfachtes Verfahrensfließbild einer bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung von Methylformiat unter Einsatz einer Verstärkungskolonne unter Rückführung des Kohlenmonoxid enthaltenden Kreisgasstroms und unter Rückführung eines Methanol enthaltenden Flüssigkeitsstroms.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.